

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭64-140

⑪ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和64年(1989)1月5日

C 08 L 23/16

KEQ

A-7311-4J

C 08 K 5/11

CAM

6845-4J

C 08 L 23/16

CAM

6845-4J

C 08 L 23/16

KET

B-7311-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 フィルムまたはシート成型用プロピレン重合体組成物

⑮ 特 願 昭62-154983

⑯ 出 願 昭62(1987)6月22日

⑰ 発 明 者 藤 原 一 洋 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社樹脂研究所内

⑱ 発 明 者 藤 村 和 昌 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社樹脂研究所内

⑲ 出 願 人 三菱油化株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

⑳ 代 理 人 弁理士 長谷 正久 外1名

## 明 細 書

0.5重量部

## 1. 発明の名称

フィルムまたはシート成型用プロピレン重合体組成物

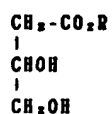
## 2. 特許請求の範囲

下記(Ⅰ)～(Ⅳ)の各成分よりなることを特徴とするフィルムまたはシート成型用プロピレン重合体組成物。

(Ⅰ) エチレン含量が1～10重量%の結晶性プロピレン-エチレンランダム共重合体100重量部

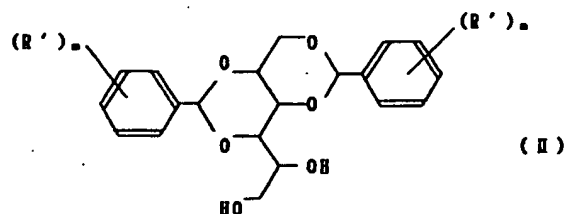
(Ⅱ) 下記(Ⅰ)式においてRが炭素数16のアルキルである化合物0.01～0.5重量部

(Ⅲ) 下記(Ⅰ)式においてRが炭素数12のアルキルである化合物0.01～0.5重量部



(Ⅰ)

(Ⅳ) 下記(Ⅱ)式で示される化合物0.03～



(ここで、R'は炭素数1～8のアルキル、ハロゲン、炭素数1～4のアルコキシのいずれかであり、同一化合物中で異なっても良い。mおよびnはそれぞれ独立に0～3の整数。)

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は印刷性、帯電防止性及び透明性の著しく改良されたビデオテープなどのカセットケースや文具日用品などの各種包装材等に好適なフィルムまたはシート成型用プロピレン重合体の組成物に関する。

(従来の技術)

結晶性プロピレン重合体は優れた成型性、機械的特性、耐熱性、化学的な安定性を兼ね備えた汎用樹脂である。その特長を利用すべくフィルムまたはシート状に押出し、各種包装材料として使用されている。

しかしながら、プロピレン重合体のフィルムまたはシートは、その高い結晶性のために、特にポリスチレン、ポリ塩化ビニール等に比較して透明性が著しく劣ると言う欠点がある。

プロピレン重合体のフィルムまたはシートの透明性を改良する方法として、例えばプロピレン重合体に有機カルボン酸、有機カルボン酸の金属塩、あるいはジベンジリデンソルビトール等を添加配合する方法が提案され、最近では、特に外観を重要視するビデオカセット又はフロッピーディスク等の包装、あるいは文具、日用品などの包装用としても広く使用できる様になった。

これらの各種包装材料は、空気に直接曝される用途が多く、空気中のほこりが付着しないものが要望される。しかしながら、プロピレン重合体の

成型品は静電気を帯び易いためにほこりが付着したり、さらには、シート成型品の場合包装容器に加工する前の保存段階でシート製品を積み重ねた際に一枚一枚が密着してしまういわゆるブロッキングを起こしたりする様な欠点もある。

このようなプロピレン重合体の帯電性を改良する方法としては、アルキルアミン、アルキルアミド又はグリセリンモノエステルなどの帯電防止剤を添加する方法が最も一般的に用いられている。

(発明が解決しようとする問題点)

ところが、これらの各種包装材料は商品の多様化にともない、複雑な印刷を施した物が増加しているが、プロピレン重合体への印刷は非常に難しくその印刷方法は、エポキシ系インキを使用したシルクスクリーン印刷が最も一般的に採用されている。しかしながら、近年、印刷速度の高速化を目的として速乾性のあるアクリル系などの紫外線硬化型のインキを使用してオフセット印刷をすることが検討されている。

この様な印刷を目的としたプロピレン重合体に

も上記帯電防止剤が添加されるわけであるが、帯電防止剤を添加すると印刷性が極度に悪化する場合があり、印刷前にアンカーコートを施したり、印刷性を悪化させない帯電防止剤として、グリセリンモノエステルを選ぶことにより改良を図っているのが現状である。

しかしながら、グリセリンモノエステルを添加したプロピレン重合体シートで包装製品を製造した場合、製品表面にグリセリンモノエステルが出て結晶固化しいわゆる白化状態となり、前記の如き方法により改良したプロピレン重合体の透明性が悪化し、製品の外観を著しく損なうことが判明した。

(問題点を解決する為の手段)

本発明者らはこの問題に関し鋭意検討の結果、特定のプロピレン重合体に特定成分の配合を施すことにより製品の外観を損なうことなく優れた帯電防止性を示し、且つアンカーコートなしに紫外線硬化型インキを使用した印刷が可能なプロピレン重合体組成物が得られる事を見出し本発明に

到った。

すなわち本発明は、下記(Ⅰ)～(Ⅳ)の各成分よりなることを特徴とするフィルムまたはシート成型用プロピレン重合体組成物である。

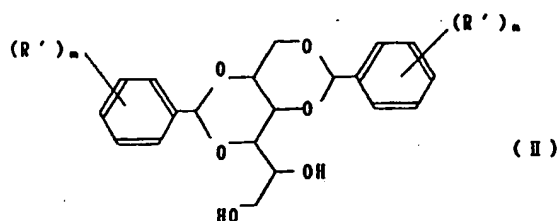
(Ⅰ) エチレン含量が1～10重量%の結晶性プロピレン-エチレンランダム共重合体100重量部

(Ⅱ) 下記(Ⅰ)式においてRが炭素数16のアルキルである化合物0.01～0.5重量部

(Ⅲ) 下記(Ⅰ)式においてRが炭素数12のアルキルである化合物0.01～0.5重量部



(Ⅳ) 下記(Ⅱ)式で示される化合物0.03～0.5重量部



(ここで、 $R'$  は炭素数1～8のアルキル、ハロゲン、炭素数1～4のアルコキシのいずれかであり、同一化合物中で異なっても良い。 $m$ および $n$ はそれぞれ独立に0～3の整数。)

本発明で使用する上記(II)成分の結晶性プロピレン-エチレンランダム共重合体は、エチレン含量1～10重量%、好ましくは1.5～7重量%のものである。エチレン含量がこれを下まわると印刷性の改良効果が得られず、上まわるとプロピレン重合体の持つ耐熱性等の物性が損なわれる。このもののメルトフローレイト(以下MFR)は0.1～100g/10分、特に0.5～10g/分のものが好ましい。

本発明で使用する上記(II)及び(III)成分の化合物

ン)ソルビトールなどが挙げられる。

この(4)成分の配合割合は上記(II)成分100重量部に対して0.03～0.5重量部、好ましくは0.05～0.3重量部である。これを下まわると透明性の改良効果が得られず、上まわってもそれ以上の改良効果が期待されないばかりかブリードも起こり易くなって冷却ロールに付着する様な弊害が発生し易い。

本発明では、これらの必須成分の外に付加的成分を本発明の効果を損なわない範囲で添加することができる。それらの付加的成分としては、通常のポリオレフィン用に用いられる酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、滑剤、分子量調整剤(過酸化物)、核剤、着色剤等の各種助剤；プロピレン単独あるいはブロック共重合体、低密度ポリエチレン、密度ポリエチレン等の他の熱可塑性樹脂；各種熱可塑性エラストマー；無機または有機の各種充填剤等を挙げることが出来る。

本発明の組成物の製造方法は、上記各成分の添加順序や用いる装置に特に関係ないが、一般に使

は市販のものを適宜利用でき、その添加量は上記(II)成分100重量部に対して各0.01～0.5重量部、好ましくは各0.03～0.3重量部である。これを下まわると帯電防止性の効果が得られず、上まわると印刷性が損なわれるばかりか経済的に不利である。

本発明で使用する上記(II)成分の化合物は、通常ゲル化剤として知られているものである。

上記(II)式において、 $R'$ 基としては、具体的には、アルキル基としてメチル、エチル、 $n$ -プロピル、イソプロピル、ターシャリブチル、ジメチル、トリメチル基などが、またアルコキシ基としてメトキシ、エトキシ、 $n$ -ブトキシなどが、その外として塩素、臭素等のハロゲンが挙げられる。

このような化合物の具体例としては、例えば、1,3,2,4-ジベンジリデンソルビトール、1,3,2,4-ジ(パラメチルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(パラクロルベンジリデン)ソルビトール、1,3,2,4-ジ(パラメトキシベンジリデ

用されるヘンシェルミキサー、Vブレンダー、リボンブレンダー、パンバリーミキサー、ニーダーブレンダー又は押出機のごとき通常の混合機または混練機を用いて所定時間混合し、通常の押出機にて粒状とする方法が好ましい。

また、上記混合混練において、各成分の目的配合量を配合しておくほかに、上記(II)～(4)成分を目的量より多量にプロピレン重合体に配合しておき、成型直前にプロピレン重合体で希釈混合して使用する、いわゆるマスターバッチとしてもよい。

本発明組成物は、押出成型、中空成型、フィルム成型、射出成型、圧縮成型等を経てフィルムまたはシートとなし、その後各種成型品に加工することができる。

次に例をもって本発明をより具体的に示す。

#### (実施例)

##### 実験例1

MFR 2.5g/10分でエチレン含量3.0%のプロピレン-エチレンランダム共重合体粉末100重量部に対して1,3,2,4-ジ(パラメチルベンジ

リデン) ソルビトール0.2重量部、(テトラキス(3,5-ジ-tert-ブチルフェニルプロピオネート))メタン0.05重量部、ステアリン酸カルシウム0.05重量部、及び第1表に示す配合物を添加して混合、240℃に設定したスクリー径が50mmの押出機にて熔融混練して粒状物とした。これら粒状物をスクリー径35mmの押出機を用いて樹脂温度250℃にて幅300mmのコートハンガーダイから押出し、50℃の温水が内部で循環している二本のキャストドラム(表面に硬質クロムメッキ加工が施してある)にてはさみ、冷却固化させた後コロナ放電処理機にて表面処理を掛けながら厚さ0.7mmのシートを製造した。これらシートについて成型直後にHAZEを測定した。このHAZE値をHAZE 1とした。これらシートについて成型24時間後にスタチックオネストメーター(穴戸静電気株式会社製)にて10kV2分間荷電後、荷電を停止した後の半減期を測定した。さらにこれらシートについてR1テスターを使用して印刷(印刷インクは東洋インキ社製のフラッシュ

ドライFDO-G 黒を使用した。)し、80W/cm高圧水銀灯の下10cmを24m/分の速度で10回通過させて紫外線硬化を行った。これら印刷されたシートについて着色の濃さを観察し、着色性の判定とした。さらに、これらシートについて温度40℃、湿度80%の雰囲気中で14日間保存した後印刷されていない部分のHAZEを測定した。このHAZE値をHAZE 2とした。HAZE変化(HAZE 2-HAZE 1)の値が大きいほど表面外観が悪化する目安とした。

結果を第1表に示す。

なお、第1表中、配合物の内容は次のとおりである。

- a: 前記(1)式においてRが炭素数16のアルキルである化合物。  
b: 同じくRが炭素数12のアルキルである化合物  
c: 同じくRが炭素数14のアルキルである化合物  
d: 同じくRが炭素数18のアルキルである化合物

物

e: 同じくRが炭素数22のアルキルである化合物

f: N,N'-ビス(2-ヒドロキシエチル)ステアリアルアミン

g: ステアリルジエタノールアミンのモノステアリンエステル

第1表

実施例	比較例	配 合 物 種 類								半減期 (秒)	HAZE 1 (%)	HAZE 2 (%)	着 色 性
		プロピレン重合体100重量部に対する配合量 (重量部)											
		a	b	c	d	e	f	g					
1	1	0.15	0.15						3	9.0	9.2	良好	
2	2	0.03	0.07						4	9.0	9.1	良好	
3	3	0.03	0.05						6	9.0	9.1	良好	
	1		0.30						3	9.0	15.0	着色不良	
	2	0.15		0.30					4	9.1	12.5	良好	
	3				0.30				8	9.2	14.8	良好	
	4					0.30			95	9.2	10.2	良好	
	5						0.30		10	8.9	9.0	着色不良	
	6							0.30	10	8.9	10.5	着色不良	
	7								>180	9.0	9.0	良好	

## 実験例2

第2表に示す各種プロピレン重合体粉末100重量部に対して前記(1)式中Rが炭素数16のアルキルである化合物0.1重量部、同じくRが炭素数12のアルキルである化合物0.1重量部、(テトラキス(3,5-ジ-tert-ブチルフェニルプロピオネート))メタン0.05重量部、ステアリン酸カルシウム0.05重量部、及び第2表に示す配合物を添加して混合、実験例1と同様にして粒状物とし、これら粒状物から実験例1と同じ方法で厚さ0.7mmのシートを製造した。これらシートについて成型直後にHAZEを測定した。さらに、これらシートについて実験例1と同様にして荷電の半減期および着色性を評価した。さらに、これらシートの印刷面にレーザーカッターで2mm間隔の枠目線を入れニチバンセロテープを張り付けて即座に刷し印刷インクの密着性を判定した。

結果を第2表に示す。

なお、第2表中、プロピレン重合体および配合物の内容は次のとおりである。

A: MFR 2.5 g / 10分、エチレン含量3.5重量%のプロピレン-エチレンランダム共重合体

B: MFR 9.0 g / 10分、エチレン含量1.5重量%のプロピレン-エチレンランダム共重合体

C: MFR 2.5 g / 10分のプロピレン単独重合体

D: MFR 2.5 g / 10分、エチレン含量6.0重量%のプロピレン-エチレンブロック共重合体

h: 1,3,2,4-ジ(パラメチルベンジリデン)ソルビトール

i: パラ-tert-ブチル安息香酸アルミニウム

J: 1,3,2,4-ジ(バラクロルベンジリデン)ソルビトール

第 2 表

実施例	比較例	プロピレン重合体配合量 (重量部)				配合物と配合量 (重量部)			半減期 (秒)	HAZE (%)	印刷性	
		A	B	C	D	h	i	j			着色性	密着性
4		100				0.20			3	8.0	良好	剥がれず
5			100			0.20			4	9.5	良好	剥がれず
	8			100		0.20			10	21.2	良好	全面剥離
	9				100	0.20			8	65.0	良好	一部剥離
	10	100					0.20		6	28.0	良好	剥がれず
	11	100				0.01			3	32.0	良好	剥がれず
	12	100							3	35.0	良好	剥がれず
6		100			100			0.20	3	7.5	良好	剥がれず